

A6

PROCESSING METHOD FOR SILICON SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

Patent Number: JP10335289
Publication date: 1998-12-18
Inventor(s): KASHIWAGI AKIHIDE
Applicant(s): SONY CORP
Requested Patent: ☐ JP10335289
Application Number: JP19970147368 19970605
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/304; H01L21/306; H01L21/308
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of processing a silicon semiconductor substrate, where a natural oxide film is prevented from forming.

SOLUTION: This method of processing a silicon semiconductor substrate is adapted, such that a medicine mixture containing at least deuterium (tritium) or a medicine mixture containing at least both the (tritium) deuterium fluoride and hydrogen fluoride are brought into contact with the silicon semiconductor substrate, and a deuterium final processing of silicon atom is applied to the silicon semiconductor substrate. The medicine mixture may be an aqueous solution in which least deuterium (tritium) fluoride is dissolved or an aqueous solution in which at least both the deuterium (tritium) fluoride and hydrogen fluoride are dissolved or a mixture gas, containing at least deuterium (tritium) fluoride or both deuterium (tritium) fluoride and hydrogen fluoride.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-335289

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 L 21/304	3 4 1	H 0 1 L 21/304
21/306		21/308
21/308		21/306
		3 4 1 L
		B
		B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-147368

(22) 出願日 平成9年(1997)6月5日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 柏木 章秀

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(54) 【発明の名称】 シリコン半導体基板の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 自然酸化膜の形成を抑制したシリコン半導体基板の処理方法を提供することである。

【解決手段】 本シリコン半導体基板の処理方法は、少なくともフッ化(三)重水素を含む混合薬剤、又は少なくともフッ化(三)重水素とフッ化水素の双方を含む混合薬剤をシリコン半導体基板に接触させ、シリコン原子の重水素終端処理をシリコン半導体基板に施す。混合薬剤は、少なくともフッ化(三)重水素を溶解した水溶液、又はフッ化(三)重水素及びフッ化水素の双方を少なくとも溶解した水溶液でも、フッ化(三)重水素、又はフッ化(三)重水素及びフッ化水素の双方を少なくとも含む混合気体でも良い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともフッ化（三）重水素を含む混合薬剤、又は少なくともフッ化（三）重水素とフッ化水素の双方を含む混合薬剤をシリコン半導体基板に接触させ、表面シリコン原子の重水素終端処理をシリコン半導体基板に施すことを特徴とするシリコン半導体基板の処理方法。

【請求項2】 混合薬剤が、少なくともフッ化（三）重水素を溶解した水溶液、又は少なくともフッ化（三）重水素及びフッ化水素の双方を溶解した水溶液であることを特徴とする請求項1に記載のシリコン半導体基板の処理方法。

【請求項3】 混合薬剤が、少なくともフッ化（三）重水素を含む混合気体、又は少なくともフッ化（三）重水素及びフッ化水素の双方を含む混合気体であることを特徴とする請求項1に記載のシリコン半導体基板の処理方法。

【請求項4】 混合気体が、少なくともフッ化（三）重水素を溶解した水溶液を蒸発させて得た蒸気、又は少なくともフッ化（三）重水素及びフッ化水素の双方を溶解した水溶液を蒸発させて得た蒸気を窒素又はアルゴン等の不活性ガスで希釈したものであることを特徴とする請求項3に記載のシリコン半導体基板の処理方法。

【請求項5】 フッ化（三）重水素及びフッ化水素が、無水物であることを特徴とする請求項3に記載のシリコン半導体基板の処理方法。

【請求項6】 シリコン半導体基板上にゲート酸化膜を成膜する際に、シリコン半導体基板に施す前処理であって、

酸化性洗浄液による洗浄により、シリコン半導体基板上の不純物を除去するステップと、

純水洗浄により、酸化性洗浄液の残液をシリコン半導体基板から除去し、乾燥するステップと、

次いで、請求項1から5のうちのいずれか1項に記載のシリコン半導体基板の処理方法をシリコン半導体基板に施すステップとを有することを特徴とするシリコン半導体基板の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン半導体基板の処理方法に関し、更に詳細には、良好なゲート酸化膜を安定して成膜できるように、ゲート酸化膜成膜前のシリコン半導体基板に施す前処理として最適なシリコン半導体基板の処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】MOS型シリコン半導体装置は、シリコン半導体基板上にシリコン酸化膜からなるゲート酸化膜を介してメタル、例えばポリシリコンのゲート電極を有する電極構造を備えたトランジスタである。MOS型シリコン半導体装置では、ゲート酸化膜の品質が、トラン

ジスタ特性を左右し、トランジスタの信頼性を担っているといっても過言ではなく、緻密で、微粒子や金属等の不純物が無く、長期間にわたり高い絶縁破壊耐圧を維持できるゲート酸化膜を半導体基板上に形成することが重要になる。

【0003】そこで、従来から、ゲート酸化膜の成膜に際しては、その前処理として、以下のような方法でシリコン半導体基板を十分に洗浄している。先ず、第1ステップとして、RCA洗浄（W.Kern et al. : RCA Review, 31 (1970) 187.参照）等により、シリコン半導体基板から表面上の微粒子や金属不純物を除去している。次いで、第2ステップとして、この洗浄過程で形成されたシリコン酸化膜をフッ化水素酸水溶液により除去し、清浄なシリコン半導体基板表面を露出させた後、シリコン半導体基板を酸化膜形成装置に導入して、基板上にゲート酸化膜を成膜している。

【0004】ここで、更に詳しく、シリコン半導体基板の従来の洗浄処理を説明する。RCA洗浄は、第1段階として、主に、微粒子及び金属不純物等のパーティクル除去を目的とした、アンモニア水（ NH_3 、 OH^- 、例えば30%濃度）及び過酸化水素水（ H_2O_2 、例えば30%濃度）の混合水溶液による洗浄と、次いで、第2段階として、金属不純物除去を目的とした塩酸（ HCl 、例えば35%濃度）及び過酸化水素水（ H_2O_2 、例えば30%濃度）の混合水溶液による洗浄の2段階洗浄で行われる。RCA洗浄では、第1段階及び第2段階の双方で使用する洗浄液が酸化性であるから、基板表面には洗浄液とシリコンとの化学反応により、0.5～1.0nmの膜厚のシリコン酸化膜が形成される。このシリコン酸化膜は、膜厚が不均一であったり、またシリコン酸化膜中には薬液成分が残留していたりするので、このシリコン酸化膜を高い品質が要求されるゲート酸化膜として使用するには適当ではない。そこで、従来は、シリコン酸化膜に対してエッチング作用を有するフッ化水素酸水溶液を使って、このシリコン酸化膜をエッチング除去し、清浄なシリコン半導体基板表面を露出させている。次いで、シリコン半導体基板を乾燥し、基板上に熱酸化によりゲート酸化膜を形成している。

【0005】フッ化水素酸水溶液によるシリコン酸化膜エッチング除去後のシリコン半導体基板の表面は、大部分のシリコン原子が水素により終端されており、一部がフッ素により終端されている。シリコン原子を終端している水素およびフッ素は、ゲート酸化膜を形成する熱酸化処理装置にシリコン半導体基板を搬送する過程で、及び酸化処理開始前の熱酸化炉内で、大気中の酸素ガスや水分によりシリコン基板表面が酸化されるのを防止する働きをしている。また、社団法人、応用物理学会の薄膜・表面物理分科会報告書中の“極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性（星野忠次 他）”によれば、清浄なシリコン表面の酸化の素過程では、酸素分子によるシリ

コン原子の酸化反応の活性化エネルギーは、非経験的分子軌道法を用いた計算より、 60.4 kcal/mol と見積もられていて、室温での酸化反応は生じないと考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、現実のシリコン半導体基板のシリコン結晶表面は、ステップの存在や有機物の吸着等が原因となって、計算で仮定した理想状態からは外れているため、フッ化水素酸水溶液洗浄後のシリコン半導体基板を室温下で大気中に曝しておく、大気中の酸素や水分によってシリコン酸化膜（以下、自然酸化膜）が形成される。また、ゲート酸化膜を成膜するために、熱酸化炉にシリコン半導体基板を導入する際にも、大気中の酸素や水分を巻き込むために、熱酸化炉で熱処理を開始する前に、シリコン半導体基板上に自然酸化膜が形成されることが、しばしば生じる。自然酸化膜は、熱酸化膜に比べて、膜構造の完全性が劣るため、自然酸化膜厚の割合増加は、本来の熱酸化膜の信頼性低下の主要因の一つとなる。しかも、自然酸化膜の膜厚は1~2 nm程度であるものの、例えばゲート酸化膜のように3~4 nmの薄い熱酸化膜形成においては、自然酸化膜の全酸化膜厚に占める割合が50%を超えることもある。そこで、緻密で不純物が無く、長期間にわたり高い絶縁破壊耐圧を有する信頼性の高いゲート酸化膜を形成するためには、ゲート酸化膜の成膜前にシリコン半導体基板上に自然酸化膜が生じないようにすることが重要である。

【0007】よって、本発明の目的は、自然酸化膜の形成を抑制したシリコン半導体基板の処理方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、水素原子及びフッ素原子によるシリコン原子の終端処理では、表面終端効果が小さいか又は低く、酸素や水分による現実の酸化作用を抑制することが困難であると考え、重水素又は三重水素によりシリコン原子を終端させることを着眼した。それは、以下の理由による。即ち、重水素及び三重水素は、水素の同位体であって、化学的性質は水素とほぼ同じであるが、質量数がそれぞれ水素の2倍及び3倍であるため、異物の吸着や熱エネルギー等の外乱があっても、重水素又は三重水素で終端された結合シリコン原子間での振動が起こり難く、従って振動エネルギーの増加によって生ずる、重水素又は三重水素とシリコン原子間の結合解離が起こり難い。よって、重水素原子又は三重水素原子と表面シリコン原子との結合力は、水素原子とシリコン原子との結合力に比べて強固であり、従って、終端効果も大きく、かつ持続するからである。本発明者は、研究を重ねて、重水素及び三重水素による終端処理効果を確認し、本発明を完成するに至った。

【0009】上記目的を達成するために、得た知見に基

づき、本発明に係るシリコン半導体基板の処理方法は、少なくともフッ化（三）重水素を含む混合薬剤、又は少なくともフッ化（三）重水素とフッ化水素の双方を含む混合薬剤をシリコン半導体基板に接触させ、表面シリコン原子の重水素終端処理をシリコン半導体基板に施すことを特徴としている。

【0010】本発明方法で、フッ化（三）重水素とは、フッ化三重水素及びフッ化重水素の少なくとも一方を意味し、即ちフッ化三重水素又はフッ化重水素、更にはフッ化三重水素及びフッ化重水素の双方を意味する。本発明方法では、純度100%のフッ化（三）重水素を使用する必要はなく、フッ化（三）重水素にフッ化水素が混合している混合物を使用しても良い。本発明方法で、シリコン半導体基板を混合薬剤に接触させるやり方には、制約はなく、混合薬剤が液体であれば、混合薬剤内に浸漬させても良く、ノズル等によって混合薬剤をシリコン半導体基板に噴射して良い。また、混合薬剤が気体の場合には、気体雰囲気内にシリコン半導体基板を保持すれば良く、好適には、混合気体の気流中にシリコン半導体基板を保持する。

【0011】本発明方法の好適な実施態様では、混合薬剤が、少なくともフッ化（三）重水素を溶解した水溶液、又は少なくともフッ化（三）重水素及びフッ化水素の双方を溶解した水溶液である。また、混合薬剤が、少なくともフッ化（三）重水素を含む混合気体、又は少なくともフッ化（三）重水素及びフッ化水素の双方を含む混合気体である。更には、混合気体が、混合気体が、少なくともフッ化（三）重水素を溶解した水溶液を蒸発させて得た蒸気、又は少なくともフッ化（三）重水素及びフッ化水素の双方を溶解した水溶液を蒸発させて得た蒸気を窒素又はアルゴン等の不活性ガスで希釈したものである。無水物のフッ化（三）重水素及びフッ化水素を使用して、ドライ洗浄を行っても良い。

【0012】本発明方法は、ゲート酸化膜を成膜するシリコン半導体基板に施す前処理として最適であって、その際には、先ず、酸化性洗浄液による洗浄により、例えばRCA洗浄により、シリコン半導体基板上の不純物、例えば固形微粒子、金属不純物等を除去するステップと、純水洗浄により、酸化性洗浄液をシリコン半導体基板から除去し、乾燥するステップと、次いで、上述したシリコン半導体基板の処理方法をシリコン半導体基板に施すステップとを有する。

【0013】ゲート酸化膜の成膜前のシリコン半導体基板に適用する際には、従来の水素原子による終端処理と同様に、酸化前洗浄のプロセス工程で行えばよく、酸化膜の剥離除去を兼ねた従来のフッ酸洗浄処理に代えて、本発明方法による重水素原子又は三重水素原子による終端処理を実施する。混合薬剤として、液体ではなく、液体を蒸発させて得た蒸気又は混合ガスをを用いた、いわゆるドライ洗浄により、シリコン半導体基板表面の自然酸

(4)

化膜の除去と同時に表面シリコン原子の終端を行うこともできる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げ、添付図面を参照して、本発明の実施の形態を具体的かつ詳細に説明する。

実施例1

本実施例は、本発明方法の実施例の一つであって、ゲート酸化膜の成膜前に行う基板洗浄工程に本発明方法を適用した例である。

(1) 先ず、LOCOS技術を用いて素子分離構造を形成した基板に従来の方法に従ってRCA洗浄を施した。RCA洗浄では、第1段階で、アンモニア水：過酸化水素水：純水=0.5:1.0:5.0(体積比)の混合液を洗浄液として調製し、70℃に加熱した後、加熱した混合液に基板を10分間浸漬して洗浄した。この洗浄では、基板表面を過酸化水素による酸化とアンモニアによるエッチング反応が同時に起こりながら、表面に付着している微粒子が除去される。次いで、洗浄を施した基板を純水の流水槽に浸漬し、表面に残留する洗浄液を洗い流して、除去した。次に、第2段階で、塩酸：過酸化水素水：純水=1.0:1.0:6.0(体積比)の混合液を洗浄液として調製し、70℃に加熱した後、加熱した混合液に基板を10分間浸漬して洗浄した。この洗浄によって基板表面に存在する金属不純物は、塩化物として除去される。次いで、洗浄を施した基板を純水の流水槽に浸漬し、表面に残留する洗浄液を洗い流して、除去した。

【0015】(2) 表面のパーティクル及び金属不純物は、RCA洗浄によって除去されたが、第1段階及び第2段階の洗浄液とも酸化性の洗浄液であるために、化学反応によるシリコン酸化膜が基板表面に形成されている。そこで、このシリコン酸化膜を除去し、表面シリコン原子を終端する目的で、フッ化重水素の1%水溶液に基板を浸漬して、表面の酸化膜を除去すると共にシリコン原子を重水素で終端処理した。次いで、純水の流水槽に10分間浸漬して、表面に残留する薬液を洗い流して、除去した。この処理によって、基板表面の露出したシリコン原子は、重水素原子で終端された。引き続いて、従来のIPA(イソプロピルアルコール)乾燥法により基板を乾燥させ、この後、ゲート酸化膜を成膜した。

【0016】実施例2

本実施例は、本発明方法の別の実施例であって、実施例1と同様に、ゲート酸化膜の成膜前に行う基板洗浄工程に本発明方法を適用した例である。

(1) LOCOS技術を用いて素子分離構造を形成した基板に、実施例1と同様にして、従来のRCA洗浄を施して、基板上的ゲート酸化膜形成領域から微粒子や金属不純物を除去した。

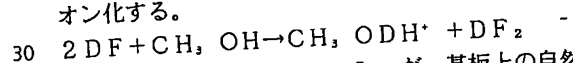
(2) 次いで、1%~3%のDF濃度(体積比)になるように無水フッ化重水素(以下、DFと言う)と窒素とを混合した混合ガス気流内に、RCA洗浄により自然酸化膜の形成された基板を導入し、60秒間保持した。この混合ガス系では、DFは自然酸化膜のエッチングガス及び終端処理剤として、窒素はキャリアガスとして、それぞれ機能し、基板上的自然酸化膜を除去し、自然酸化膜が除去され、基板表面に露出したシリコン原子を重水素原子で終端する。引き続いて、系内を窒素ガスで置換し、エッチングガスを完全に排出した後、基板を系外に出し、基板上にゲート酸化膜を形成した。

【0017】実施例3

本実施例は、本発明方法の更に別の実施例であって、実施例1と同様に、ゲート酸化膜の成膜前に行う基板洗浄工程に本発明方法を適用した例である。

(1) LOCOS技術を用いて素子分離構造を形成した基板に、実施例1と同様にして、従来のRCA洗浄を施して、基板上的ゲート酸化膜形成領域から微粒子や金属不純物を除去した。

(2) 次いで、窒素をキャリアガスにして、無水フッ酸とメチルアルコールを混合した反応ガスを導入したチャンバ内に、RCA洗浄により自然酸化膜の形成された基板を入れ、60秒間保持した。ここで、キャリアガスである窒素の流量は、10SLM、無水フッ酸のガス流量は1SLMであり、メチルアルコールガスは、液体メチルアルコールにガス流量7SLMの窒素をバブリングすることで発生させた。導入された無水フッ化重水素とメチルアルコールの混合ガスは、以下の化学反応により相互にイオン化する。



この反応で生成した DF_2^- が、基板上的自然酸化膜(SiO_2)と反応して、エッチング除去し、更に自然酸化膜が除去され、基板表面に露出したシリコン原子を重水素原子で終端する。エッチングの結果、 SiF_4 と H_2O が生成されるが、これらは CH_3OH との親和性が良いので、キャリアガスと共に系外に排出される。引き続いて、チャンバ内を窒素ガスで置換し、エッチングガスを完全に排出した後、基板を系外に出し、基板上にゲート酸化膜を形成した。

【0018】実施例1から3で本発明方法により処理したシリコン半導体基板には、従来の方法で処理したシリコン半導体基板上に成膜したゲート酸化膜に比べて、緻密で不純物がなく、高い絶縁破壊耐圧と高い信頼性を有するゲート酸化膜を成膜することができた。

【0019】

【発明の効果】本発明の構成によれば、フッ化(三)重水素を少なくとも含む混合薬剤、又はフッ化(三)重水素とフッ化水素の双方を少なくとも含む混合薬剤をシリコン半導体基板に接触させることにより、従来の水素原子又はフッ素原子によるシリコン原子の終端処理に代え

て、シリコン原子を重水素又は三重水素で終端することができる。重水素又は三重水素原子と表面シリコン原子との結合力は、水素原子とのそれに比べて強固であるから、RCA洗浄を施したゲート酸化膜の成膜前のシリコ

*ン半導体基板に本発明方法を適用すると、自然酸化膜が基板上に形成され難く、ゲート酸化膜に適した緻密な薄膜のシリコン酸化膜を安定して成膜することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年7月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともフッ化（三）重水素を含む混合薬剤、又は少なくともフッ化（三）重水素とフッ化水素の双方を含む混合薬剤をシリコン半導体基板に接触させ、表面シリコン原子の（三）重水素終端処理をシリコン半導体基板に施すことを特徴とするシリコン半導体基板の処理方法。

【請求項2】 混合薬剤が、少なくともフッ化（三）重水素を溶解した水溶液、又は少なくともフッ化（三）重水素及びフッ化水素の双方を溶解した水溶液であることを特徴とする請求項1に記載のシリコン半導体基板の処理方法。

【請求項3】 混合薬剤が、少なくともフッ化（三）重水素を含む混合気体、又は少なくともフッ化（三）重水素及びフッ化水素の双方を含む混合気体であることを特徴とする請求項1に記載のシリコン半導体基板の処理方法。

【請求項4】 混合気体が、少なくともフッ化（三）重水素を溶解した水溶液を蒸発させて得た蒸気、又は少なくともフッ化（三）重水素及びフッ化水素の双方を溶解した水溶液を蒸発させて得た蒸気を窒素又はアルゴン等の不活性ガスで希釈したものであることを特徴とする請求項3に記載のシリコン半導体基板の処理方法。

【請求項5】 フッ化（三）重水素及びフッ化水素が、無水物であることを特徴とする請求項3に記載のシリコン半導体基板の処理方法。

【請求項6】 シリコン半導体基板上にゲート酸化膜を成膜する際に、シリコン半導体基板に施す前処理であって、
洗浄液による洗浄により、シリコン半導体基板上の不純物を除去するステップと、
純水洗浄により、洗浄液の残液をシリコン半導体基板から除去し、乾燥するステップと、
次いで、請求項1から5のうちのいずれか1項に記載のシリコン半導体基板の処理方法をシリコン半導体基板に施すステップとを有することを特徴とするシリコン半導体基板の処理方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】上記目的を達成するために、得た知見に基づき、本発明に係るシリコン半導体基板の処理方法は、少なくともフッ化（三）重水素を含む混合薬剤、又は少なくともフッ化（三）重水素とフッ化水素の双方を含む混合薬剤をシリコン半導体基板に接触させ、表面シリコン原子の（三）重水素終端処理をシリコン半導体基板に施すことを特徴としている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明方法は、ゲート酸化膜を成膜するシリコン半導体基板に施す前処理として最適であって、その際には、先ず、洗浄液による洗浄により、例えばRCA洗浄により、シリコン半導体基板上の不純物、例えば固形微粒子、金属不純物等を除去するステップと、純水洗浄により、洗浄液をシリコン半導体基板から除去し、乾燥するステップと、次いで、上述したシリコン半導体基板の処理方法をシリコン半導体基板に施すステップとを有する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】（2）表面のパーティクル及び金属不純物は、RCA洗浄によって除去されたが、第1段階及び第2段階の洗浄中に、化学反応によるシリコン酸化膜が基板表面に形成されている。そこで、このシリコン酸化膜を除去し、表面シリコン原子を終端する目的で、フッ化重水素の1%水溶液に基板を浸漬して、表面の酸化膜を除去すると共にシリコン原子を重水素で終端処理した。次いで、純水の流水槽に10分間浸漬して、表面に残留する薬液を洗い流して、除去した。この処理によって、基板表面の露出したシリコン原子は、重水素原子で終端された。引き続いて、従来のIPA（イソプロピルアルコール）乾燥法により基板を乾燥させ、その後、ゲート

酸化膜を成膜した。